

Correlação entre as propriedades físicas, químicas e térmicas de seis fibras naturais**Correlation between the physical, chemical and thermal properties of six natural fibers**

DOI:10.34117/bjdv6n3-073

Recebimento dos originais: 03/02/2020

Aceitação para publicação: 05/03/2020

Matheus Poletto

Doutor em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituição: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias
(PGEPROTEC) - Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Endereço: Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Petrópolis, Caxias do Sul-RS, Brasil

E-mail: mpolett1@ucs.br

RESUMO

A estrutura da celulose está diretamente associada as propriedades dos materiais lignocelulósicos. O avanço do conhecimento dessa inter-relação pode acarretar no desenvolvimento de diversos setores, tais como, biocombustíveis, produtos químicos e materiais a base de nanocelulose. Neste trabalho, a correlação entre parâmetros associados as propriedades físicas, químicas e térmicas de seis fibras naturais foi avaliada. Os resultados mostraram que existe uma correlação linear e inversa entre a cristalinidade da celulose presente nas fibras com a largura na metade da altura do pico associado ao plano cristalográfico (200) da celulose, obtido por difração de raios-X. O índice de cristalinidade das fibras estudadas apresentou correlação linear e diretamente proporcional a intensidade das ligações hidrogênio que ocorrem nas fibras. Este estudo mostrou que a partir de parâmetros obtidos por análises físicas, químicas e térmicas é possível obter informações prévias sobre a estrutura da celulose e de que forma ela afeta as propriedades das fibras naturais.

Palavras-Chave: Celulose, Cristalinidade, FTIR, TGA, Difração de raios-X.

ABSTRACT

The cellulose structure is directly associated with the properties of lignocellulosic materials. The knowledge advancement of this interrelationship can lead to the development of several sectors, such as biofuels, chemical products and nanocellulose based materials. In this work, the correlation between parameters associated with the physical, chemical and thermal properties of six natural fibers *Hibiscus cannabinus* (kenaf), *Corchorus capsularis* (jute), *Agave sisilana* (sisal), *Ananas erectifolius* (curaua), *Boehmeria nivea* (ramie) and *Mauritia flexuosa* (buriti) was evaluated. The results showed that there is a linear and inverse correlation

between the crystallinity of the cellulose present in the fibers with full-*width at half-maximum* associated with the crystallographic plane (200) of the cellulose, obtained by X-ray diffraction. The fibers crystallinity index showed a linear and directly correlation with the hydrogen bond intensity. This study showed that from parameters obtained by physical, chemical and thermal analysis it is possible to obtain prior information about the structure of cellulose and how it affects the properties of natural fibers.

Keywords: Cellulose, Crystallinity, FTIR, TGA, X-ray diffraction.

1 INTRODUÇÃO

A busca por materiais provenientes de fontes renováveis vem aumentando gradativamente nas últimas décadas em função das preocupações crescentes com o meio ambiente e o esgotamento de recursos fósseis. As fibras naturais surgem como uma alternativa viável sob o tripé da sustentabilidade, uma vez que podem ser utilizadas para diversas aplicações na indústria, tais como produção de produtos químicos, polímeros biodegradáveis e reforço em materiais compósitos (LAUER et al., 2019; TURKI et al., 2018).

A celulose é o principal componente das fibras lignocelulósicas. Sua macromolécula é composta por cadeias lineares de D-glicose unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$ (TURKI et al., 2018). A organização das cadeias lineares é responsável pela cristalinidade da celulose e interfere diretamente nas suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas (FRENCH, 2014). O número de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares bem como o tamanho e a distribuição das cadeias também fazem da celulose um material único (KLEMM et al., 2005).

O conhecimento das propriedades e da estrutura da celulose na sua forma nativa, ou seja, antes de ser removida das fibras naturais, é um ponto crítico para alavancar o desenvolvimento de uma série de processos na indústria (NISHIYAMA et al., 2012; AGARWAL et al., 2017). Por exemplo, na área dos biocombustíveis, antes da celulose ser convertida em glicose e fermentada para etanol ou outros produtos químicos, sua estrutura celular e suas propriedades devem ser conhecidas para facilitar o processo de conversão química (AGARWAL et al., 2016). Por outro lado, conhecendo as propriedades da celulose nativa pode-se desenvolver compósitos reforçados com fibras naturais que exibam melhores propriedades mecânicas e térmicas (POLETTTO et al., 2012a).

Com o intuito de compreender melhor a relação entre a estrutura e as propriedades da celulose nativa, o objetivo deste estudo é verificar se existe correlação entre parâmetros associados as propriedades físicas, químicas e térmicas de seis fibras naturais (curauá, ramie,

kenaf, juta, sisal e buriti) que são normalmente utilizadas como reforço em compósitos poliméricos. Os parâmetros utilizados neste estudo foram obtidos de um trabalho anterior (POLETTTO et al., 2014) através de análises de difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA). No presente estudo a correlação desses parâmetros será avaliada e as inter-relações entre as propriedades da celulose nativa serão discutidas.

2 METODOLOGIA

As seis fibras naturais utilizadas nesse estudo foram: *Hisbiscus cannabinus* (kenaf), *Corchorus capsularis* (juta), *Agave sisilana* (sisal), *Ananas erectifolius* (curauá), *Boehmaria nivea* (ramie) e *Mauritia flexuosa* (buriti). As fibras de kenaf, juta e sisal foram fornecidas pela empresa Tapetes São Carlos (São Carlos, SP, Brasil) na forma de lâminas. As fibras de curauá foram obtidas do Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária (CEAPAC) (Santarém/PA, Brasil). As fibras de ramie foram adquiridas da empresa Sisalsul Fibras Naturais (São Paulo, SP, Brasil), e as fibras de buriti foram obtidas de da Sisalsul Fibras Naturais (Caxias do Sul, RS, Brasil). As fibras foram moídas em um moinho de facas e possuem um comprimento de aproximadamente 200 μm .

A correlação das propriedades físicas, químicas e térmicas foi avaliada utilizando o coeficiente de determinação (R^2) e também o coeficiente de correlação de Pearson obtidos por meio do software Origin 2018.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os parâmetros obtidos de um estudo anterior (POLETTTO et al., 2014) por meio da avaliação dos dados de DRX, TGA e FTIR. As fibras apresentaram um índice de cristalinidade variando entre 34,3% e 71,2%. Os valores da temperatura máxima de degradação da celulose presente na fibras mostraram uma variação superior a 30°C. Por fim, os valores associados ao índice de ordem lateral (LOI) e a intensidade da ligação hidrogênio (HBI), obtidos por meio da análise de FTIR, também apresentaram diferenças entre as fibras.

Tabela 1: Parâmetros obtidos das análises de DRX, TGA e FTIR para as fibras estudadas (POLETTTO et al., 2014).

| Fibras | DRX | | | TGA | FTIR | |
|--------|-------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|
| | FWHW ^a | 200 ^b (nm) | CI ^c (%) | Pico DTG ^d (°C) | LOI ^e | HBI ^f |
| Curauá | 2,71 | 3,43 | 43,5 | 344 | 1,070 | 1,132 |
| Juta | 2,87 | 2,94 | 34,3 | 365 | 0,990 | 1,207 |
| Kenaf | 2,92 | 2,71 | 34,9 | 364 | 0,930 | 1,119 |
| Ramie | 2,67 | 3,31 | 34,8 | 357 | 1,050 | 1,426 |
| Sisal | 2,50 | 3,37 | 57,3 | 347 | 0,970 | 1,625 |
| Buriti | 2,26 | 3,70 | 71,2 | 334 | 0,780 | 2,241 |

Onde:

a: valores da largura na metade da altura (FWHW) do pico referente ao plano (200) obtido por DRX;

b: tamanho do cristalito da celulose (L) obtido por DRX;

c: índice de cristalinidade (CI) obtido por meio do método de Segal da análise de DRX;

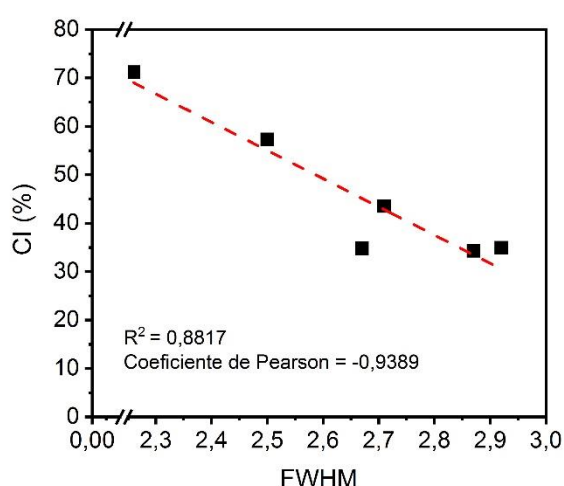
d: temperatura relacionada ao pico de degradação (DTG), determinado por TGA;

e: índice de ordem lateral (LOI) obtido por FTIR;

f: intensidade da ligação hidrogênio (HBI) obtida por FTIR.

A Figura 1 mostra a correlação entre CI e o FWHM. O valor negativo do coeficiente de correlação de Pearson indica que a correlação entre os parâmetros é inversamente proporcional. Agarwal et al. (2016) também observaram uma correlação inversamente proporcional entre CI e FWHW analisando amostras de celulose de diversos materiais lignocelulósicos. Nam et al. (2016) também observaram uma correlação linear e inversa para a celulose obtida de fibras de algodão.

Figura 1: Correlação entre CI e FWHM para as fibras naturais avaliadas.



O valor de FWHM representa a largura na metade da altura do pico associado ao plano cristalográfico (200) da celulose, via DRX. É uma medida indireta da cristalinidade da celulose presente nas fibras, uma vez que representa o grau de ordem (ou desordem) entre as cadeias da celulose (AGARWAL et al., 2016). De maneira geral, uma redução do FWHW acarreta no aumento da cristalinidade. Provavelmente, quanto maior a largura do pico em (200) maior será a quantidade de cadeias de celulose sem organização presente nas fibras, o que gera redução da cristalinidade.

As demais correlações testadas estão apresentadas na Tabela 2. Observa-se que a correlação entre o CI e LOI, bem como entre HBI e o pico da DTG apresentam valores de R^2 próximos a 0,5, indicando que, para as fibras estudadas, praticamente não existe correlação entre esses parâmetros

Tabela 2: Correlações entre as propriedades das fibras naturais estudadas

| Correlação | R^2 | Coefficiente de Pearson |
|-------------------|-------------------------|--------------------------------|
| FWHM x Pico DTG | 0,8092 | 0,8995 |
| FWHM x HBI | 0,8968 | -0,9470 |
| CI x Pico DTG | 0,7974 | -0,8929 |
| CI x LOI | 0,5222 | -0,7226 |
| CI x HBI | 0,8218 | 0,9065 |
| L200 x Pico DTG | 0,8619 | -0,9284 |
| L200 x CI | 0,6077 | 0,7795 |
| HBI x Pico DTG | 0,5660 | -0,7523 |

Os valores de FWHM apresentaram uma correlação linear direta com a temperatura de máxima degradação da celulose (pico DTG). Esse resultado indica que a presença de regiões de alta ordenação das cadeias de celulose que acarretam em cristalinidade, podem gerar fibras com elevada estabilidade térmica. Contudo, é evidente que os demais componentes presentes nas fibras naturais, tais como, extrativos, lignina e hemicelulose também exercem influência direta na estabilidade térmica de materiais lignocelulósicos. Ornaghi Jr et al. (2014) reporta que para algumas fibras vegetais a elevada cristalinidade não está necessariamente associada a estabilidade térmica das fibras, justamente porque os processos de degradação dos demais componentes podem reduzir sua estabilidade térmica. Uma correlação inversa entre FWHM e a intensidade da ligação hidrogênio (HBI) foi observada. A redução dos valores de FWHM implica em uma celulose nativa mais bem organizada, ou seja, com regiões onde as cadeias de celulose estão altamente organizadas o

que pode resultar na formação de uma maior quantidade de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares.

O índice de cristalinidade (CI) apresentou uma correlação significativa com a temperatura de máxima degradação da celulose. No entanto, essa correlação é inversamente proporcional, dado o valor negativo do coeficiente de Pearson. O tamanho dos cristalitos de celulose (L200) também apresentou uma correlação significativa com a temperatura de máxima degradação da celulose. Contudo, a correlação verificada foi inversamente proporcional. Carrilo et al. (2018) também observaram uma correlação entre CI e o pico da DTG de amostras de diferentes espécies de eucalipto. No entanto, para os autores a correlação observada foi direta, ou seja, um aumento da cristalinidade leva também a um aumento do pico da DTG. Esse seria um comportamento esperado, visto que, regiões onde as cadeias de celulose são mais organizadas e com maiores cristalitos são mais difíceis de serem degradadas que as regiões amorfas (POLETTTO et al. 2012b). Porém, o resultado desse estudo é contrário ao observado por Carrilo et al. (2018), mas vem ao encontro do que foi verificado por Ornaghi Jr. (2014). A presença de compostos de baixa massa molar como extrativos, além dos teores de lignina e hemicelulose presentes nas fibras naturais pode acelerar o processo de degradação das fibras e com isso reduzir a estabilidade térmica da celulose (ARAÚJO et al., 2008). A decomposição térmica de fibras lignocelulósicas é um processo complexo que envolve reações competitivas e/ou consecutivas (POLETTTO et al., 2012). Como consequência, é difícil de distinguir e modelar a decomposição térmica dos componentes presentes nas fibra naturais justamente devido a sua complexidade.

O tamanho dos cristalitos em (200) não apresentou uma correlação linear significativa com o índice de cristalinidade. French e Cintrón (2013) também constataram que não existe uma relação linear entre esses parâmetros avaliando diversos tipos de celulose. Uma correlação linear, significativa e direta foi observada entre o índice de cristalinidade e a intensidade da ligação da ligação hidrogênio da celulose presente nas fibras estudadas. Esse resultado também era esperado, visto que como discutido anteriormente, quando as cadeias de celulose apresentam regiões altamente organizadas a formação de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares aumenta. Os valores de HBI mostraram-se em consonância tanto com os valores de FWHM, quanto com os índices de cristalinidade obtidos por DRX, o que é um indicativo de que a análise de FTIR pode auxiliar na determinação do grau de cristalinidade de fibras lignocelulósicas.

4 CONCLUSÃO

Os parâmetros utilizados para caracterizar as fibras estudadas mostraram-se apropriados para avaliar diferenças na estrutura das fibras. Correlações diretas associadas a estrutura da celulose foram observadas principalmente entre parâmetros obtidos por meio da análise de DRX e de FTIR. Uma correlação linear e inversa entre a cristalinidade da celulose presente nas fibras com os valores de FWHM foi observada, bem como uma correlação significativa entre os valores de CI e HBI. Os valores de FWHM também apresentaram relação direta com a temperatura associada a máxima degradação da celulose. Os resultados indicam que o organização das cadeias de celulose tem relação direta com a formação de ligações hidrogênio e também com as estabilidade térmica das fibras analisadas.

AGRADECIMENTOS

O autor M. Poletto agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq/Brasil), processo número 435110/2018-7, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, U.P.; RALPH, S.A.; REINER, R.S.; BAEZ, C.; 2016.** Probing crystallinity of never-dried wood cellulose with Raman spectroscopy. *Cellulose*, 23, 125-144.
- AGARWAL, U.P.; RALPH, S.A.; BAEZ, C.; REINER, R.S.; VERRILL, S.P. 2017.** Effect of sample moisture content on XRD-estimated cellulose crystallinity index and crystallite size. *Cellulose*, 24, 1971-1984.
- ARAÚJO, J.R.; WALDMAN, W.R.; DE PAOLI, M.A. 2008.** Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 1770-1775.
- CARRILLO, I.; MENDONÇA, R.T.; AGO, M.; ROJAS, O.J. 2018.** Comparative study of cellulosic components isolated from different Eucalyptus species. *Cellulose*, 25, 1011-1029.
- FRENCH, A.D.; CINTRÓN, M.S. 2013.** Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal crystallinity index. *Cellulose*, 20, 583-588.
- FRENCH, A.D. 2014.** Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*, 21, 885-896.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H-P.; BOHN, A. 2005. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie*, 44, 3358-3393.

LAUER, M.L.; RIBEIRO, K.C.; AMADEI, E.; CARVALHO, B.M. 2019. Masterbatch de nanocelulose para a produção de nanocompósitos de matrizes termoplásticas. *Brazilian Journal of Development*, 6, 5369-5382.

NAM, S.; FRENCH, A.D.; CONDON, B.D.; CONCHA, M. 2016. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I β and cellulose II. *Carbohydrate Polymers*, 135, 1-9.

NISHIYAMA, Y.; JOHNSON, G.P.; FRENCH, A.D. 2012. Diffraction from nonperiodic models of cellulose crystals. *Cellulose*, 19, 319-336.

ORNAGHI JÚNIOR., H.L.; POLETO, M.; ZATTERA, A.J.; AMICO, S.C. 2014. Correlation of the thermal stability and the decomposition kinetics of six different vegetal fibers. *Cellulose*, 21, 177-188.

POLETO, M.; ZATTERA, A.J.; SANTANA, R.M.C. 2012a. Structural differences between wood species: evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy, and thermogravimetric analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 126, E336-E343.

POLETO, M.; ZATTERA, A.J.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. 2012b. Thermal decomposition of wood: influence of wood components and cellulose crystallite size. *Bioresource Technology*, 109, 148-153.

POLETO, M.; ORNAGHI JÚNIOR, H.L.; ZATTERA, A.J. 2014. Native cellulose: structure, characterization and thermal properties. *Materials*, 7, 6105-9119.

TURKI, A.; EL OUDIANI, A.; MSAHLI, S.; SAKLI, F. 2018. Investigation of OH bond energy for chemically treated alfa fibers. *Carbohydrate Polymers*, 186, 226-235.